Beiträge zur Charakterisierung von Rindenpulvern mit Hilfe der Mikrosublimationsmethode im Vakuum

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel von

André Hersberger
Apotheker
aus Liestal (Baselland)

1941

Beiträge zur Charakterisierung von Rindenpulvern mit Hilfe der Mikrosublimationsmethode im Vakuum

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel von

André Hersberger
Apotheker
aus Liestal (Baselland)

1941
Druck von Ernst Ganzmann-Hofer, Basel
Laufenstrasse 18

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *K. Leupin* und *T. Reichstein.*

Basel, den 14. Januar 1941.

Prof. *W. Kuhn*, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn André Hersberger wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 14. Januar 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 14. Januar 1941 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«Beiträge zur Charakterisierung von Rindenpulvern mit Hilfe der Mikrosublimationsmethode im Vakuum»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Die vorliegende Arbeit wurde in der pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. K. Leupin

für die wohlwollende Unterstützung und Förderung meiner Arbeit den besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0069

Meinen lieben Eltern

Beiträge zur Charakterisierung von Rindenpulvern mit Hilfe der Mikrosublimationsmethode im Vakuum

(Verkürzte Fassung)

Wir stellten uns die Aufgabe, die Mikrosublimation im luftverdünnten Raum an einer Kategorie Drogen, die unseres Wissens nicht in dieser Richtung bearbeitet sind, aus- und durchzuprobieren. Wir wollten dadurch in erster Linie abklären, ob die Mikrosublimation im luftverdünnten Raum berufen ist, dem praktizierenden Apotheker entscheidende Vorteile zu bringen, sei es in der Identifizierung einer Droge, zu ihrer qualitativen Prüfung auf die wirksamen Inhaltstoffe, oder zur Stütze einer auf mikroskopisch-anatomischen Befund basierender Diagnose.

Wir untersuchten die offizinellen Rinden der Pharmacopoea Helvetica V und einige weitere des Deutschen Arzneibuches 6 und des zugehörenden Ergänzungsbandes.

Allgemeiner Teil

Zur Durchführung der Mikrosublimation unter vermindertem Druck bedienten wir uns des etwas umgeänderten Klein-Wernerschen Apparates[1]). Er besteht aus einem äusseren Mantel, in dessen konischen Hals ein Kühler vakuumdicht eingeschliffen ist. Der Mantel besitzt eine seitliche Tubulierung zum Evakuieren. Zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers sind in den oben kugelartig erweiterten Kühler zwei Glasröhrchen eingeschmolzen. Eines reicht bis zum Boden des Kühlers und dient der Wasserzufuhr, durch das andere, kürzere, wird das Wasser abgeleitet. Die Substanz, etwa 5—10 cg, wird auf den Boden des Mantels gebracht und dort gleichmässig verteilt. Als Vorlage zum Auffangen des Sublimates wird ein rundes Deckglas von etwa 10 mm Durchmesser verwendet, das man mit einem Tropfen Wasser

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse I, pg. 317.

luftblasenfrei am Kühler haften lässt. Der Abstand von der zu sublimierenden Substanz zum Deckglas beträgt 3—4 mm. Der Apparat wird in geeigneter Weise an einem Stativ befestigt und in einem Oelbad, dessen Temperatur gemessen wird, erwärmt. Der untere Teil des Apparates ist bis auf die Höhe des Deckglases in das Oelbad eingetaucht. (Abb. 1.)

Durch den Kühler wird während der Sublimation ein langsamer Wasserstrom geleitet.

Durch die Kühlung der Vorlage wird erfahrungsgemäss das Sublimat in grösserer Menge erhalten. Denn bei längerer Erwärmung des Apparates erwärmt sich auch die Vorlage, und dadurch geht die Kondensation der Dämpfe langsamer vor sich, oder schon gebildete Sublimate verflüchtigen sich wieder. Anderseits kann zu starke Kühlung das Entstehen wohl ausgebildeter Kristalle verhindern (damit erklärt sich wohl auch die Tatsache, dass die schönsten Kristalle sich nicht in der Mitte, sondern meist am Rande des Deckgläschens befinden). Wir liessen das Kühlwasser nur langsam zufliessen und konnten so den Vorteil der Kühlung ausnützen, ohne deren Nachteil zu verspüren.

Das Vakuum bietet folgende Vorteile: Durch das Vakuum wird die Geschwindigkeit der Sublimation erhöht, dadurch dass die Steigfähigkeit der Dämpfe, bzw. deren Diffusion durch den Raum erleichtert wird. Es resultiert ein Sublimat bei niedrigerer Temperatur und eine bessere Kristallbildung. Für leicht zersetzliche oder schwer flüchtige Substanzen bietet die Anwendung des Vakuums oft die einzige Möglichkeit, Sublimate zu erhalten.

Klein und Werner[1]) haben aus Pflanzengeweben nach deren Behandlung mit konz. Phosphorsäure bei verschiedenen Temperaturen 5 Pflanzensäuren beinahe quantitativ durch Sublimation trennen können. Durch diese Methode der Vorbehandlung der Drogen angeregt, haben wir in unserer Arbeit auf die Drogen weitere Agenzien einwirken lassen. Wir hofften, damit in vermehrtem Masse Pflanzenstoffe oder deren zur Diagnose wichtigen Spaltungsprodukte zu erhalten.

Wir liessen deshalb vor der Sublimation auf das Drogenpulver Säuren und Alkalien einwirken. Der gut durchgemengte Brei wurde im Trockenschrank bei 60—70° getrocknet und, wenn nötig, wieder zu Pulver verrieben. An Säuren verwendeten wir 10%ige Salzsäure, 30%ige Salpetersäure, konz. Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid.

[1]) Tunmann-Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie 1931, pg. 216.

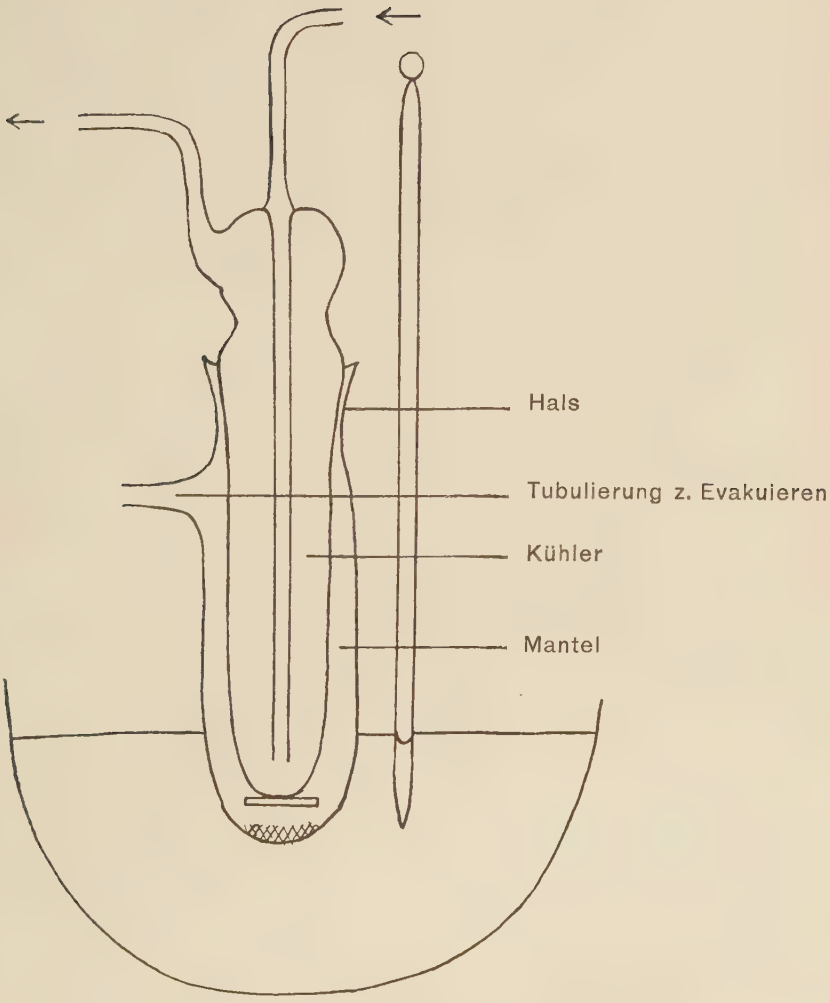

Abbildung 1

Letzteres erspart das Trocknen, gut vermischt kann das Gemenge sofort der Sublimation unterworfen werden. An Alkalien verwendeten wir 2—10%ige Natronlauge, Natriumbicarbonat- und Natriumcarbonatlösung 10%ig. Die angegebenen Konzentrationen haben sich als praktisch erwiesen, doch mag eine höhere oder niedrigere Konzentration das gleiche Resultat zeitigen.

Das reine oder vorbehandelte Drogenpulver unterwerfen wir ca. 30 Minuten der Sublimation bei einer bestimmten, konstant gehaltenen Temperatur. Das Sublimat wird sofort unter dem Mikroskop auf Kristallbildungen oder kondensierte flüssige Tropfen untersucht. Ein makroskopisch weisser Beschlag besteht, vergrössert betrachtet, oft nur aus kondensierten kleinen Tropfen. Sobald bei einer gewissen Temperatur ein kristallines oder tropfenartiges Sublimat erhalten wird, sublimieren wir bei gleicher Temperatur ca. 1 Stunde weiter, um den bei dieser Stufe flüchtigen Stoff möglichst vollständig herauszubekommen. Dann steigern wir die Temperatur um 10—20°. So sublimieren wir in Intervallen bis gegen 220°. Hier beginnt oft schon die trockene Destillation oder die Verkohlung, und das Sublimat besteht aus empyreumatisch riechenden braunen Tropfen.

Die Untersuchung der Sublimate nehmen wir meist unter dem Mikroskop oder dem Polarisationsmikroskop vor. Sind Kristalle vorhanden, vergleichen wir sie nach Aussehen, Form und Polarisation. Von einer kristallographischen Bestimmung der Kristalle haben wir abgesehen. Die Bildung und Form der Kristalle hängt von nicht durchwegs konstant zu haltenden Bedingungen (Temperatur, Kühlung, Sublimationshöhe) ab, so dass sublimierte Kristalle desselben Stoffes Unterschiede in ihrem Habitus aufweisen können.

Deshalb halten wir uns meist bei der Beschreibung der Kristalle an allgemeine Begriffe wie Nadeln, Säulchen, Plättchen etc., geben aber doch gelegentlich die Doppelbrechung oder Auslöschungsrichtung, ihre charakteristische Form an, wenn sie wiederholt gleich erhalten werden.

Dann prüfen wir die Löslichkeit der Sublimate in organischen und anorganischen sauren, neutralen und alkalischen Lösungsmitteln. Es folgen die Reaktionen mit Fällungsmitteln, Farbreaktionen etc.

Aus diesen Vorproben kann häufig schon ein Schluss auf die Zugehörigkeit des Sublimates zu einer Gruppe (Säure, Base, Alkaloid, Anthrachinonderivat, Gerbstoff etc.) gezogen werden.

Mit spezifischen Methoden, hauptsächlich der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes, suchen wir das Sublimationsprodukt endgültig zu identifizieren.

Mit reinen, wohl ausgebildeten Kristallen können wir direkt die Smp.-Bestimmung vornehmen. Meist werden einige Kristalle des Sublimates ausgelesen und vorsichtig auf einen Objektträger gebracht, oder die Bestimmung wird mit dem ganzen Sublimat ausgeführt.

Das Sublimat besteht sehr häufig aus flüssigen Tropfen. Diese können feine Kristallgebilde einschliessen, die sehr schwer, oft nur unter dem Polarisationsmikroskop, sichtbar sind. Durch längeres Stehenlassen an der Luft oder im Exsikkator kann ein Wachsen der schon vorhandenen Kristalle, oder aber erst deren Bildung erreicht werden.

Schwierig gestaltet sich die Identifizierung der meist in sehr geringer Menge erhaltenen Sublimate. Da uns mikrochemische Reaktionen nicht immer zur Verfügung stehen, haben wir bekannte Reaktionen oder Methoden mikrochemisch ausgeführt und den Nachweis eines Stoffes aus verschiedenen übereinstimmenden oder sich ergänzenden Befunden erbracht.

Um ein reichlicheres und reineres Sublimat zu erhalten, das uns die Identifizierung des Produktes aus der Droge erleichterte oder sicherstellte, haben wir öfters einen wässerigen oder alkoholischen Auszug der Droge getrocknet und der Sublimation unterworfen.

Bei jeder Droge haben wir in einer Zusammenfassung das Resultat unserer Untersuchungen angegeben.

Die uns zur Identifizierung der erhaltenen Sublimate zur Verfügung stehende Substanzmenge ist meist sehr gering. Um zur Ausführung der Identitätsreaktionen über eine grössere Menge Sublimat verfügen zu können, haben wir uns einen Apparat konstruiert, der uns gestattet, von einer grösseren Menge Ausgangsmaterial ausgehend, ein quantitativ grösseres Sublimat zu erhalten.

Der Apparat stellt im Prinzip eine Vergrösserung des Klein-Wernerschen Apparates dar.

In einen Vakuumtopf haben wir einen 750 ccm fassenden Rundkolben aus Pyrexglas eingeführt. Der Hals des Kolbens ist durch Gummiringe in der obern Oeffnung der Vakuumglocke festgehalten. Eine seitliche Tubulierung der Vakuumglocke gestattet die Verbindung mit der Wasserstrahl-

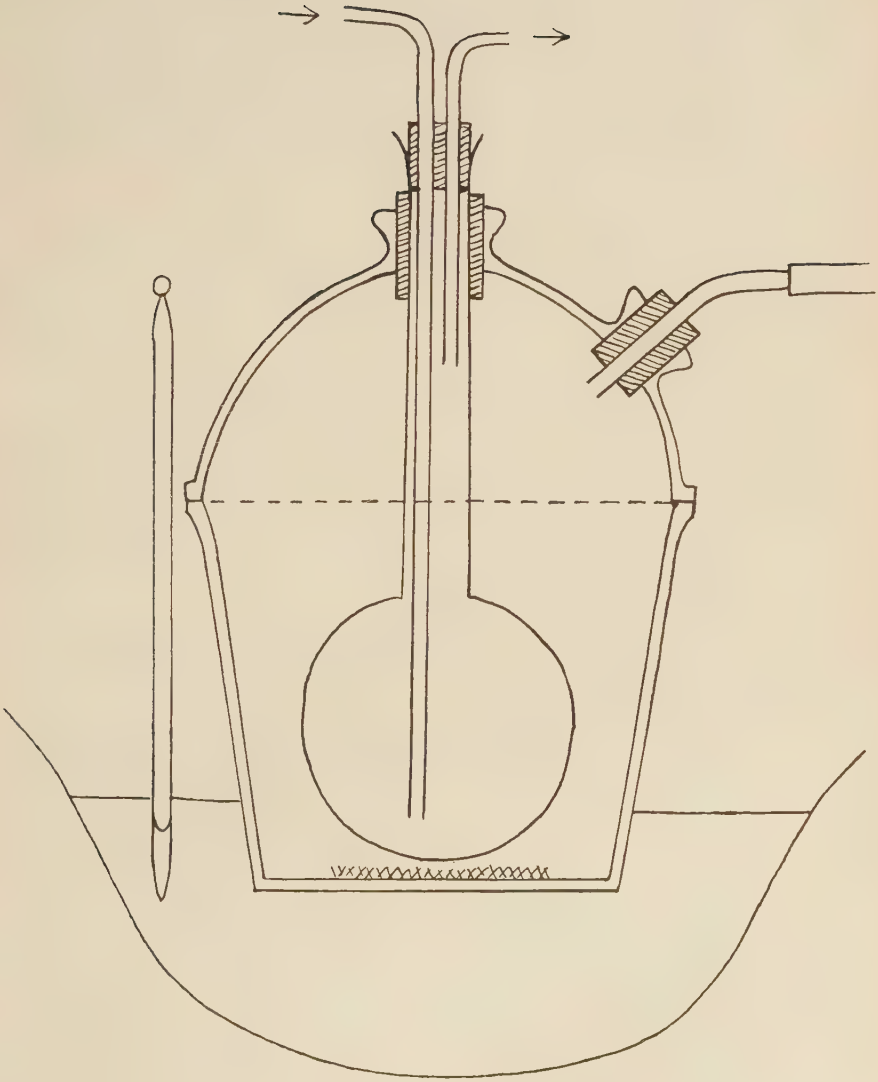

Abbildung 2

pumpe. Zur Kühlung des Kolbens führen wir durch dessen Oeffnung ein Glasrohr, das bis auf den Boden reicht. Ein 2. kürzeres Glasrohr leitet das Wasser ab. Der Abstand des Kolbenunterteiles vom Boden des Vakuumtopfes beträgt 8—10 mm. Wir erwärmen den Apparat in einem Oelbad, dessen Temperatur ein bis auf die Höhe des Bodens reichendes Thermometer anzeigt. (Abb. 2.)

In dünner Schicht breiten wir das Drogenpulver auf dem Boden des Topfes aus und sublimieren bei 15 mm Druck.

Spezieller Teil

Cortex Angosturae.

Stammpflanze:
Galipea officinalis Hancock. Rutaceae-Rutoideae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

95° kleine Tropfen.
105° kleine Tropfen als Beschlag des ganzen Gläschens.
117° gleich.
130° Tropfen. Kleine am Rande, grosse in der Mitte.
146° gleich.
160° Tropfen sind gelblich, riechen empyreumatisch.
180° gelber flüssiger Beschlag.
205° braune Tropfen.

Nach 24stündigem Stehenlassen bilden sich aus den tropfenförmigen Sublimaten vom Rande gegen die Mitte zu Plättchen und Stäbe, die von ölartigen Tropfen umgeben sind und polarisiert leuchten.

Untersuchung des Sublimates von 100—205°:

Alle aus Tropfen bestehenden Sublimate geben angesäuert mit Mayers Reagens eine Fällung, mit konz. Schwefelsäure eine Rotbraunfärbung, mit Fröhdes Reagens (Anreibung von Ammon. molybdaenic. mit konz. Schwefelsäure) eine intensive Blaufärbung, mit Formalinschwefelsäure eine rotbraune, dann dunkelblau bis rotviolette, langsam in grün übergehende Färbung.

Ferrichlorid färbt das Sublimat von

90° schwach orange,

110 ° orange-rot,
130 ° rot,
150—180 ° satt dunkelrot.

Löslichkeit:

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther z. T.
Unlöslich in Wasser, die Tropfen schwimmen auf dem Wasser. Konz. und verd. Säuren. Natronlauge, aus den Tropfen schlägt sich eine amorphe Masse nieder.

Mit Wasser wurde die Natronlauge weggelöst, die amorphe Masse in 20%iger Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit kristallisieren gelbliche Nadeln aus. Sie sind einzeln oder in Bündeln angeordnet. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform. In Aether und Petroläther sind sie wenig löslich. Mit Mayers Reagens geben sie eine Fällung. Die Nadeln dürften ein Alkaloid-Hydrochlorid sein. Ein genauer Smp. lässt sich nicht ausführen, da die Nadelbüschel sich nicht ganz von der sie umgebenden ölartigen Flüssigkeit trennen lassen.

Einige Sublimate wurden mit 25%iger Natronlauge versetzt, mit Aether ausgezogen und dieser mit 1-, 5-, 10%iger Salzsäure ausgeschüttelt[1]). Die salzsaure Lösung wurde eingeengt. Beim Stehenlassen und beim Erwärmen färbt sich die Lösung rötlich.

Aus der ersten, mit 1%iger Salzsäure ausgeschüttelten Fraktion erhielten wir beim langsamen Einengen einen Kranz gelber und polarisiert gelb leuchtender Nadelbüschel. Die Kristalle gaben folgende Reaktionen:

mit Mayers Reagens: gelblicher Niederschlag;
mit konz. Schwefelsäure: rote Färbung;
mit Fröhdes Reagens: blaue Färbung;
mit Formalin-Schwefelsäure: rotviolette Färbung;
mit Ferrichlorid: keine Färbung.
Smp. 181—182,5 °.

Somit dürften diese und auch die oben mit Salzsäure aus dem Sublimat erhaltenen Büschel von Nadeln das schwer lösliche Cusparin-Hydrochlorid sein. (Smp. der Lit. 182 bis 183 °) [2]).

Die Isolierung des 2. Hauptalkaloides Galipin oder eines schwächer basischen Alkaloides gelang nicht, da die Galipinsalze leichter löslich sind, die andern schwachen Basen weniger zur Salzbildung neigen.

[1]) Klein, Handbuch für Pflanzenanalyse IV/1, pg. 556.
[2]) ebenda, pg. 557.

Die aus der ersten Fraktion auf dem Uhrglas später sich bildenden Kristalle bestehen aus feinern Nadeln, die die Farbreaktionen auf Cusparin geben, doch unscharf bei 80 bis 95° schmelzen. Zuletzt bleibt ein Ring von gelber ölartiger Beschaffenheit, der gröbere Nadeln, Stäbe und gelbe Schollen umschliesst. Die Kristalle konnten nicht getrennt werden.

Gleich verhält es sich mit den weitern Ausschüttelungen mit steigend konzentrierter Salzsäure. Einheitliche, nicht von ölartiger Flüssigkeit eingeschlossene Kristalle konnten nicht erhalten werden.

Die als Cusparin-Hydrochlorid identifizierten Kristalle gaben keine Farbreaktion mit Ferrichlorid, auch deren Mutterlaugen nicht. Die spätern Fraktionen, mit steigend konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt, gaben steigend eine intensivere Färbung mit Ferrichlorid, die durch ein sublimiertes, schwach basisches Alkaloid bedingt sein dürfte.

Der Aetherrückstand bildet eine gelbliche weiche Masse, die in Aether, Petroläther, Chloroform leicht, in Alkohol kaum löslich ist. Unlöslich ist sie in Wasser, verd. Mineralsäuren, Alkalien. Aus den Lösungen der organischen Lösungsmittel scheiden sich feine mehrteilige lange Nadeln aus, die unscharf zwischen 70—85° schmelzen. Die Masse wurde leicht erwärmt und mit Sudan III versetzt. Die ölartigen Tropfen färben sich rot. Aus der bis zum Schmelzen erwärmten Masse konnten mit 10%igem Ammoniak Myelinformen erhalten werden.

Wir verseiften die Masse mit alkoholischer Kalilauge. Der nicht verseifbare Anteil wurde mit Aether ausgeschüttelt. Er bildet nach Abdampfen des Aethers wiederum eine nicht kristalline weiche Masse, aus der mit verschiedenen Lösungsmitteln keine verwendbaren Kristalle erhalten werden konnten. Ihr Smp. liegt bei 60—70°. Eine Sterinreaktion mit Digitonin fiel nur schwach und nicht eindeutig aus.

Die Seifenlösung schäumt beim Schütteln und wird durch Säurezusatz leicht getrübt. Bleiacetat erzeugt einen geringen Niederschlag. Durch Ausschütteln der angesäuerten Seifenlösung konnte ein geringer weisser Rückstand erhalten werden, der in Alkohol gelöst, mit Bleiacetat und Silbernitrat Trübungen gibt.

Der Aetherrückstand dürfte, den erhaltenen Reaktionen entsprechend, Fettnatur haben.

Die beim Stehenlassen sich langsam bildenden festen Konglomerate weisen die gleiche Löslichkeit auf wie der

Aetherrückstand. Durch Lösungsmittel konnten sie nicht von den Tropfen getrennt werden.

Ein solches Sublimat wurde wiederholt mit 20%iger Salzsäure gewaschen. Zurück bleiben gelbe Tropfen, die gelben Konglomerate einschliessend. Letztere schmelzen bei 40—50° und bilden mit den Tropfen eine homogene Masse, und diese gibt die gleichen Reaktionen wie der Aetherrückstand.

Wir sahen die Konglomerate als ausgeschiedene Fette oder Fettsäuren an.

B. Droge mit 10- und 20%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

70° bis 1 mm lange, dünne, weisse Nadeln. Tropfen, aus denen die Nadeln sich auch erst ausscheiden können. Die Nadeln sind durchscheinend, weisslich, zusammengesetzt, am Ende oft fächerartig sich in ein Büschel teilend. Sie leuchten polarisiert schwach bläulich.
75° ähnlich, doch weniger Nadeln.
85—100° Tropfen.
112° weisser Beschlag. Kleine Tropfen mit verschiedenartig geformten Aggregaten, die polarisiert weissbläulich leuchten.
122° ähnlich.
140° gelbe Tropfen. Darin z. T. polarisiert gelb leuchtende feste Bestandteile verschiedener Form.
160° gelbbraune Tropfen mit Einschlüssen.
180° gelbbrauner Beschlag, aus Tropfen bestehend.
200° gleich.
220° braune Tropfen.

Untersuchung der Sublimate:

1. der bei 70—75° erhaltenen Kristalle:

Löslich: Aether, Petroläther, Chloroform, Aceton, konz. Essigsäure.

Unlöslich: Wasser, verd. und konz. Mineralsäuren, Laugen, Alkohol schwer löslich.

Die Kristalle schmelzen bei 70—75° zu einer gelblichen ölartigen Flüssigkeit. In der weingeistigen Lösung erzeugt Bleiacetat in Alkohol gelöst einen geringen Niederschlag. Weitere Reaktionen, um die Kristalle, die wir als Fett oder Fettsäure ansehen, zu identifizieren.

konnten ihrer geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden.

2. der tropfenförmigen Sublimate von 140 –200 °: sie geben die bei A beschriebenen Reaktionen.

C. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

115—130 ° gelbliche Tropfen.
145 ° gelbe Tropfen und Schlieren.
160—180 ° gelbbraune Tropfen.
200—220 ° Tropfen, braune amorphe Aggregate.

Untersuchung der Sublimate:

Die Tropfen trocknen langsam ein. Es entstehen gelbe amorphe Aggregate. Ihre Reaktionen stimmen mit denen von A überein. Trennung der Alkaloide nach Tröger und Kroseberg[1]).

1. Die Nichtphenolbasen wurden über ihre Oxalatsalze getrennt:

   Der mit verd. Kalilauge gewaschene ätherische Auszug der Sublimate wurde mit 10%iger Oxalsäurelösung ausgeschüttelt. Beim Einengen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Aus Alkohol unkristallisiert entstehen gelbe Nadeln, die mit Fröhdes Reagens, mit Formalinschwefelsäure die bei A angegebenen Farbreaktionen geben und bei 145—150 ° schmelzen. (Smp. des Cusparinoxalates 140—150 °.)[2])

   Aus der Mutterlauge des Cusparinoxalates verbleibt ein geringer flüssiger Rückstand, der ausser der allgemeinen Alkaloidreaktionen und einer Fällung mit Platinchlorid, die den Smp. 170 ° aufweist (Smp. des Galipinchloroplatinates 174—175 °)[2]), keine weitere Verarbeitung gestattete. Das 2. Hauptalkaloid konnte mit diesem Analysengang nicht eindeutig nachgewiesen werden.

2. Die alkalische Fraktion des Aetherauszuges, welche die Phenolbasen enthalten sollte, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Es verbleibt ein unbedeutender amorpher Rückstand, der keine Alkaloidreaktion gibt.

---

[1]) Tröger I und Kroseberg W. Angosturaalkaloide. Arch. der Pharm. 250, pg. 495 und 503.

[2]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse IV/1, pg. 557.

D. Droge mit Phosphorsäureanhydrid vermischt, sublimiert:

100 ° wenige Tropfen.
110 ° weisser Beschlag, körnig kristallin.
125 ° geringer weisser Beschlag, wie oben.
140—220 ° Tropfen.

Untersuchung der Sublimate 110—125 °:

Löslich: Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol.

Unlöslich: Aether, Chloroform.

Reaktionen: Silbernitrat, Strontiumnitrat, Bleiacetat in wässeriger Lösung geben kristalline Niederschläge. Smp. des mit Chloroform gewaschenen Sublimates 185—187 °.

Mischsmp. mit Oxalsäure: 188—189 °.

E. Droge mit 30 %iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

110 ° weisser Beschlag, körnig kristallin.
120 ° gleich, doch weniger reichlich.
130—200 ° nichts.

Untersuchung des Sublimates 110—120 °:

Das erhaltene Sublimat gibt die gleichen Reaktionen und Smp. wie bei D.

Zusammenfassung:

Aus der reinen Droge erhielten wir tropfenförmige Sublimate. Aus ihnen konnte ein Alkaloid, Cusparin, isoliert werden. Ein weiteres Alkaloid konnte nicht rein erhalten werden. Die ölartigen Tropfen, deren Fettnatur erkannt wurde, scheinen die Basen gelöst zu halten.

Die mit Salzsäure behandelte Droge gibt bei 70—80 ° Kristallgebilde, die wir als Fett oder Fettsäure ansehen. Bei höherer Temperatur gleichen die Sublimate den von der reinen Droge erhaltenen, sie geben die gleichen Reaktionen.

Nach Behandlung des Rindenpulvers mit Natronlauge entstehen wieder flüssige Sublimate. Hier konnte Cusparin auf einem andern Wege wieder mit Sicherheit, das 2. Hauptalkaloid Galipin nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Oxalsäure sublimierte nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure.

Cortex Cascarillae.

Stammpflanze:
Croton eluteria Bennet, Euphorbiaceae-Crotoneae.

A. Droge gepulvert sublimiert:

90 ° grosse klare Tropfen.
105—135 ° gleich, doch in kleinerer Menge.
150—165 ° reichlich grosse, leicht gelbliche Tropfen.
180—200 ° gelber flüssiger Beschlag.
200—220 ° brauner flüssiger Beschlag.

Untersuchung der Sublimate:

Die Sublimate riechen alle ätherisch, pfefferartig. Das ätherische Oel wurde mit Alkohol oder Eisessig weggelöst, zurück bleibt ein ölartiger, gelblicher Rückstand, der sich in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Aether, Petroläther, Aceton) löst. Der Rückstand, eine weiche Masse, schmilzt bei 50—60 °. Ammoniak ruft Myelinbildung hervor. Sudan III gibt eine Rotfärbung. Nach Verseifung einiger Sublimate mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme konnte ein Schaumring erzeugt werden. Das Unverseifbare gibt eine schwache Sterinreaktion mit Digitonin. Reaktionen auf andere Stoffe (Alkaloide, Gerbstoffe) fielen negativ aus.

B. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Die Sublimate sind den bei A erhaltenen sehr ähnlich, ihre Reaktionen sind die gleichen.

C. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

Gleiches Resultat wie bei B.

D. Droge mit Phosphorsäureanhydrid vermischt, oder

E. mit 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

100 ° nichts.
115 ° weisser körniger Beschlag.
120 ° gleich, doch in geringerer Menge.
125—165 ° nichts.
180—200 ° gelbbraune Tropfen.

Untersuchung der Sublimate D und E:

Das Sublimat 115—120° besteht jeweils aus Oxalsäure. Die Tropfen von 180—200° sind fettartig.

Zusammenfassung:

Aus der Droge sublimieren ein ätherisches Oel, das nicht weiter untersucht wurde, und fettartige Stoffe. Oxalsäure sublimiert nach Versetzen der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure.

Cortex Cinchonae.

Stammpflanze:

Cinchona succirubra Pavon, Rubiaceae-Cinchonoideae.

A. Gepulverte Droge, sublimiert:

Bis 130° wenig klare Tropfen.
145° gelbliche Tropfen. Am Rande des Gläschens vereinzelt feine Nädelchen. die polarisiert verschiedenfarbig leuchten.
165° gelbliche Tropfen. Wenige Büschel aus feuchten. unscharf gerandeten Kristallgebilden.
180° gelbe Tropfen. Vereinzelte Nadelbüschel.
195° gelbbraune Tropfen, Nadelbüschel.
210—250° gelber bis rötlicher Beschlag. Braune Tropfen. Am Rande obige Nadelbüschel in sehr geringer Anzahl.

B. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Die Sublimate sind den bei A erhaltenen sehr ähnlich. Kristallgebilde wurden selten und nur in geringer Anzahl beobachtet.

Untersuchung der Sublimate A und B:

Die sublimierten Nadeln und der körnige Beschlag sind in Aether und Chloroform nicht löslich. Sie lösen sich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Silbernitrat, Bleiacetat. Mayers Reagens trüben die wässerige Lösung. Die Nadeln schmelzen nach Waschen mit Chloroform unscharf bei 150 bis 160°. Weitere Reaktionen konnten des spärlichen Sublimates wegen nicht gemacht werden. Es kann sich um Chinasäure. eventuell um Alkaloide, die an Chinasäure oder andere in der Droge vorkommenden Säuren gebunden sind, handeln.

C. Droge mit 5 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

Bis 135° klare Tropfen.

150° Tropfen. In geringer Anzahl Nädelchen, die polarisiert bläulich leuchten. Wedel von feinen faserigen Nadeln.

165° Nadeln und Stäbchen, prismenartige Kristalle, selten einzeln, meist mehrere vereint in Büscheln. Unter dem Polarisationsmikroskop leuchten sie in verschiedenen Farben. Sie sind doppelbrechend. Der Boden des Gläschens ist in der Mitte mit einer dünnen, harzartigen Masse überzogen. Die Kristalle sind darin eingebettet oder sitzen auf.

175° dichter weisser Beschlag. Obige Kristalle. Am Rande des Gläschens oder auf den Kristallen aufsitzend gelbliche, kugelige Schollen, die aus feinen, konzentrisch angeordneten Nadeln bestehen. Harzartige Masse am Boden des Gläschens.

190° ähnlich. Die Schollen sind grösser und weisser. Die Kristalle sind breiter, an ihrem Ende meist fächerartig verzweigt, oft in der harzigen Masse eingebettet.

205° geringes ähnliches Sublimat. Die Kristalle sind nicht so schön ausgebildet, am Rande gezackt.

220—240° selten breite, feucht erscheinende Kristalle.

260—280° keine Kristalle. Braune Tropfen.

Untersuchung der Sublimate:

1. Löslichkeit:

   Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, verdünnte organische und anorganische Säuren.

   Unlöslich in Wasser und Alkalien.

2. Verdünnte Schwefelsäure: Die Lösung zeigt schwache blaue Fluoreszenz, die unter der Quarzlampe intensiver erscheint.

3. Fällungsreaktionen:

   a) Mayers Reagens und Jodjodkali geben Niederschläge.

   b) Kaliumferricyanid[1]) gibt in der angesäuerten Alkaloidlösung nach einigen Minuten dicke, prismatische Kristalle mit gerader Auslöschung.

   c) Kaliumferrocyanid[2]) erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelblichen Niederschlag, in dem aus schief-

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse IV/1, pg. 567.

[2]) Rosenthaler L., Der Nachweis organischer Verbindungen 1923, pg. 780.

winkligen Stäben und Tafeln zusammengesetzte Kristallskelette entstehen. Ihre Farbe ist zitronengelb, sie besitzen stark silberähnlichen Glanz und starke Polarisation mit diagonaler Auslöschung.

d) Aus den Salzlösungen fällt Natriumbikarbonat bei mässigem Erhitzen kleine rechtwinklige Prismen oder sechsseitig gestreckte Täfelchen mit lebhafter Polarisation und Auslöschung in der Richtung der längsten Kanten[1]).

4. Schmelzpunkt:

Wird der Smp. mit dem ganzen erhaltenen Sublimat ausgeführt, so erhält man keinen eindeutigen Wert. Bei 60° beginnt die harzige Masse zusammenzusintern. Die Kristalle verflüssigen sich langsam, und bei 150—170° schmelzen auch die Schollen. Wir haben deshalb die Schollen und die Kristalle mechanisch von Gläschen getrennt. Die Schollen wurden mit wenig Aether, anschliessend mit 2 Tropfen Chloroform vorsichtig gewaschen. Sie schmelzen bei 263,5—264°. (Lit. 264,3°.) Ein Vergleichs- und Mischschmelzpunkt mit Cinchonin Roche ergibt den gleichen Wert.

Die Kristalle, wie oben gewaschen, weisen den gleichen Smp. auf.

5. Bei der Resublimation der Sublimate entstehen gleich aussehende Sublimate, doch sind sie reiner und die Kristalle besser ausgebildet. Die Sublimate, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, fluoreszieren. Wird aber ein Sublimat mit Aether gewaschen, und ist es frei von mitgerissenen Rindenpartikeln, so ist seine Fluoreszenz merklich schwächer und vergleichsmässig gleich stark wie die einer annähernd gleichen Menge Cinchonin Roche.

Der beim Waschen der Sublimate aus Aether verbleibende Rückstand ist amorph harzig. Seine schwefelsaure Lösung fluoresziert stark. Er konnte nicht identifiziert werden, da er bei 55—60° schmilz und eindeutige mikrochemische Reaktionen nicht zulässt.

Spezielle Reaktionen auf Chinin oder Chinidin, deren Vorhandensein wegen der Fluoreszenz der gelösten Sublimate vermutet wurde, fielen negativ aus.

6. Eine mikrochemische Trennung der Alkaloide, nach

[1]) Rosenthaler L., Der Nachweis organischer Verbindungen 1923, pg. 780.

Behrens und Kley[1]) oder Klein und Schilhab[2]), mit mehreren Sublimaten durchgeführt, ergab wohl beim vorsichtigen Neutralisieren der schwefelsauren Alkaloidlösung, beim Stehenlassen derselben bei 4° sehr wenig Nadeln in Büscheln angeordnet. Deren Form (Nadeln, an ihrem Ende zugespitzt), ihre Unlöslichkeit in Wasser dürften auf auskristallisiertes Chininsulfat schliessen lassen. Ihre geringe Menge versagte uns jedoch, spezielle Reaktionen auszuführen. Im Analysengang konnte nur Cinchonin eindeutig bestimmt werden.

D. Droge mit 15%iger Calciumhydroxydaufschwemmung behandelt, getrocknet sublimiert:

Bei gleicher Temperatur entstehen die gleichen Sublimate wie bei C. Es sublimiert wieder nur Cinchonin aus der Droge.

E. Droge mit Phosphorsäureanhydrid vermischt, sublimiert:

100° Tropfen.
115° weisser körniger Beschlag.
125—200° nichts.

Untersuchung der Sublimate:

Das körnige Sublimat ist Oxalsäure. Erhaltene Reaktionen: Smp. 187—188°. Silbernitrat und Strontiumnitrat geben Niederschläge.

F. Droge mit 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Bei 110 -115° erhält man ein sehr geringes Sublimat als amorphen weissen Beschlag. Ausser der Löslichkeit, einer Trübung der wässerigen Lösung mit Silbernitrat konnten weitere Reaktionen nicht ausgeführt werden. Es dürfte sich um in geringer Menge sublimierte Oxalsäure handeln.

Zusammenfassung:

Aus der reinen Droge sublimiert von 145° an ein Stoff in wenigen, meist nicht gut ausgebildeten Kristallen oder als amorpher Beschlag. Er konnte nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

Mit Alkalien behandelt, liefert die Droge ein reichliches kristallines Sublimat, in dem eines der Chinaalkaloide. Cin-

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse IV/1, pg. 566.
[2]) ebenda, pg. 567.

chonin, identifiziert werden konnte. Andere Alkaloide konnten nicht sicher nachgewiesen werden. Immerhin kann angenommen werden, dass der harzartige Bestandteil der Sublimate durch ein anderes Alkaloid bedingt ist. Seine intensive Fluoreszenz kann durch Chinin verursacht sein. Erhaltene Kristalle eines in Wasser unlöslichen Alkaloidsulfates, der niedere Smp. der Base unterstützen diese Annahme. Aus der mit Phosphorsäureanhydrid vorbehandelten Droge sublimiert in geringer Menge Oxalsäure.

Sublimation der Chinarinde mit der grossen Sublimationsapparatur.

Gepulverte Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

160 ° geringer weisslicher Beschlag.
170 ° dichter weisser Beschlag, den untern Teil des Rezipienten gleichmässig bedeckend.
185—225 ° gleich.
250 ° geringes weisses Sublimat.

Das Sublimat wurde mit einem Kartenblatt vom Rezipienten abgetragen. Es ist ein sehr leichtes, weisses amorphes Pulver. Kristalle konnten unter dem Mikroskop nicht gefunden werden.

Untersuchung der Sublimate 170—250 °:

Die Smp. der Sublimate 170—250 ° zeigen unter sich ähnliche Werte. Die Substanz schmilzt unter langsamem Sintern zwischen 80—100 °.

Wiederholt aus organischen Lösungsmitteln unkristalliliert: es entstehen verschiedenartige, meist nadelförmige Kristallgebilde und reichlich amorphe Massen.

Resublimation im Klein-Wernerschen Apparat gibt ähnliche Sublimate, wie sie bei C beschrieben wurden.

Mikrochemischer Nachweis und Trennung der Alkaloide nach Behrens und Kley und Klein und Schilhab[1]).

Chinin wurde durch vorsichtiges Neutralisieren der schwefelsauren Lösung des Sublimates mit Ammoniak als Chininsulfat getrennt. Die ausfallenden Kristalle sind lange Nadeln, einzeln oder meist in Büscheln, an ihrem Ende zugespitzt. Unter dem Polarisationsmikroskop weisen sie Doppel-

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse IV/1, pg. 566-567.

brechung und Auslöschung parallel ihrer Längsachse auf. Die Kristalle, von der Mutterlauge getrennt, mit Eiswasser gewaschen, geben folgende Reaktionen:

Starke Fluoreszenz in schwefelsaurer Lösung.

Positive Thalleiochinreaktion. Smp. der ausgefällten Base 50—56 ° (Smp. des Chinintrihydrates 57 °. Lit.) Mehrere Tage im Schwefelsäureexsikkator getrocknet, schmilzt die Base bei 171 -173 °. (Smp. des wasserfreien Chinins 174,5—175,4 ° Lit.) Ein Mischsmp. mit aus Chininsulfat gefällten und gleich getrockneten Chinins zeigt eine geringe Depression von 1—2 °.

Die Mutterlauge wurde alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt, bis etwa der 3. Teil des Niederschlages in Lösung ging. Im Benzol sind noch Reste von Chinin. Chinidin. das ebenfalls in dieser Fraktion vorhanden sein sollte, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Mit Jodkali entsteht zwar ein geringer Niederschlag, doch weist dieser keine für Chinidin typischen Kristallformen auf. Der Jodkaliniederschlag war zu gering, um eine weitere Bearbeitung zu gestatten.

Die Mutterlauge wurde ein 2. und 3. Mal mit Benzol und der Rest der Basen mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterlässt einen reichlichen Rückstand. der getrocknet einen genauen Smp. 264 ° aufweist, also aus Cinchonin besteht.

Aus der 2. und 3. Benzolausschüttelung konnte in geringer Menge Cinchonidin erhalten werden.

Der Rückstand gibt einen unscharfen Smp. von 190 bis 200 °. Er wurde in verd. Schwefelsäure gelöst und mit Seignettsalz wieder ausgefällt. Der weisse Niederschlag von Cinchonidintartrat wurde gewaschen, wieder in Schwefelsäure gelöst und die Base mit verd. Lauge gefällt. Die getrocknete Base gibt den Smp. 206—207 °. (Lit. 207,2 °.)

Ein Mischsmp. mit Cinchonidin Roche zeigt keine Depression.

Zusammenfassung:

Aus ca. 10 g getrockneter vorbehandelter Droge konnten wir durch Sublimation ungefähr 0,05 g des Alkaloidgemisches erhalten. Diese Menge gestattete uns, den angeführten Analysengang durchzuführen und im Sublimat Chinin, Cinchonin, Cinchonidin zu trennen und nachzuweisen. Chinidin konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Trennung der Alkaloide durch fraktionierte Sublimation konnte nicht erreicht

werden, obwohl wir die Sublimation mehrere Stunden bei gleicher Temperatur durchführten.

Sublimate von 175 ° und von 210 ° nach obigem Analysengang untersucht, ergaben das gleiche Resultat, bestanden also wiederum aus drei verschiedenen Basen.

Cortex Chinae Calisajae.

Stammpflanze:

Cinchona calisaja Wedell, Rubiaceae-Cinchonoideae.

Die Sublimate der reinen und der mit Säuren oder Alkalien behandelten Droge sehen makro- und mikroskopisch gleich aus wie die aus Cinchona succirubra gewonnenen.

Cortex, Cinnamomi ceylanici.

Stammpflanze:

Cinnamomum ceylanicum Breyne, Lauraceae-Perseoideae.

A. Gepulverte Droge, sublimiert:

105—115 ° wenig kleine Tropfen.
130 ° geringer Beschlag aus kleinen Tropfen.
140 ° Tropfen, blassgelb, in der Mitte des Gläschens grösser. Das Sublimat riecht intensiv nach Zimtöl.
155—170 ° grössere Tropfen, die den gleichen Geruch aufweisen.
185—200 ° wenige kleine Tropfen.

Untersuchung der Sublimate 140—170 °:

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.
Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien.

Reaktionen: Semioxamazid in heiss bereiteter Lösung aufs Gläschen gebracht: nach kurzer Zeit entsteht um die Tropfen eine Trübung, unter dem Mikroskop sind feine, polarisiert leuchtende Kriställchen, die sich zu Klumpen zusammenballen, erkennbar. Reagens und Sublimat wurden gut vermischt, bei 75 ° getrocknet, mit warmem Wasser vorsichtig ausgewaschen, wieder getrocknet. Smp. des Semioxamazons: 207—208 °. (Lit. 208 °.)[1])

Mit einer Lösung von Phenylhydrazin-HCl wie oben vorgegangen, entstehen Stäbchen des Zimtaldehydphenylhydrazons. Smp. 167 °. (Lit. 168 °.)[1])

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse III/1, pg. 539.

Eine wässerige Lösung von p-Nitrophenylhydrazin erzeugt gelbe Nädelchen, die bei 194—195 ° schmelzen. (Lit. 195 °.)[1]) Diese 3 Reaktionen sind typisch für Zimtaldehyd, der in den gelben Tropfen des Sublimates enthalten ist. Lässt man das Sublimat einige Tage stehen, bilden sich in den Tropfen feine Nadeln, die polarisiert intensiv blau und hellgelb leuchten.

Die Nadeln konnten durch verschiedene Lösungsmittel nicht von der sie einschliessenden Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleiben ölartige Tropfen zurück, die nach einigen Tagen wieder die gleichen Nadeln aufweisen.

B. Nach Einwirken von 10%iger Natronlauge

C. Nach Einwirken von 10%iger Salzsäure
auf die Droge werden ähnliche Sublimate und gleiche Reaktionen wie bei A erhalten.

D. Droge mit konz. Phosphorsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

100 ° Tropfen.
115 ° wenig Tropfen, körniger Beschlag, vereinzelt faserige Nadelgebilde.
120 -200 ° geringer weisser Beschlag, aus feinen Tropfen bestehend.

Untersuchung der Sublimate 115 °:

Löslich in Wasser, Alkohol.
Unlöslich in Aether, Chloroform.

Reaktionen: Silbernitrat und Strontiumnitrat erzeugen in der wässerigen Lösung Niederschläge. Smp. des mit Chloroform gereinigten Sublimates 186—188 °.

Zusammenfassung:

Das zwischen 140—170 ° erhaltene Sublimat ist tropfenförmig-flüssig. Es besteht aus typisch riechendem ätherischem Oel, dessen Gehalt an Zimtaldehyd durch mit Fällungsmitteln erhaltene kristalline Niederschläge nachgewiesen wurde. Aus der mit Phosphorsäure behandelten Droge sublimiert bei 115 ° in geringer Menge Oxalsäure.

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse III/1, pg. 539.

Cortex Cinnamomi chinensis.

Stammpflanze:
Cinnamomum obtusifolium var. Cassia Perrot et Eberhardt, Lauraceae-Perseoideae.

Die Sublimate, ihre Reaktionen sind gleich wie bei Cinnamomum ceylanicum. Eine Differenzierung der beiden Drogen ist mit der Sublimationsmethode nicht möglich.

Cortex Condurango.

Stammpflanze:
Marsdenia Condurango Reichenbach fil., Asclepiadaceae-Cynanchoideae.

Aus der reinen und der mit Säuren und Alkalien behandelten Rinde sublimieren tropfenartige Gebilde, deren Fettnatur nachgewiesen wurde. Nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure entsteht ein geringes Sublimat von Oxalsäure.

Cort. Coto.

Stammpflanze:
Nectandra Coto Rusby, Lauraceae.

A. Droge gepulvert sublimiert.

100° kleine Tropfen, farblos.
115° gelbe Tropfen.
125° Tropfen gelber und grösser.
145—160° gelbe Tropfen.
180° Tropfen gelbbraun, weniger zahlreich.

Untersuchung der gelben Tropfen:

Der Geruch des Sublimates ist stark aromatisch, der Geschmack scharf, widerlich. Die Tropfen mischen sich mit Wasser nicht, beim Verreiben entsteht eine weissliche Suspension.

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.
Unlöslich in Säuren und Petroläther.

Mit konz. Salpetersäure leicht erwärmt, entsteht eine blutrote Färbung. Beim Stehenlassen scheiden sich langsam

gelbe Kristalle aus, die in ölartigen Tropfen nach und nach wachsen.

Kristallformen:

1. Grosse Flächenkristalle, quadratische, prismatische Platten mit abgeschrägten Kanten. Einzeln oder aus mehreren zusammengesetzt, doppelbrechend.
2. Verzweigte Ketten aus verschiedenartigen, polarisiert leuchtenden Aggregaten zusammengesetzt.
3. Gelbe Klumpen, die sich strahlig erweitern zu nadelartigen Büscheln, die mit der Zeit in 2 übergehen.

Untersuchung der Kristalle:

Löslich in Alkohol, Methanol, Aether, Chloroform, Pyridin, konz. Salpeter- und Essigsäure.
Unlöslich in Wasser, verd. Säuren, Petroläther.
In Laugen lösen sich die Kristalle z. T., sie färben sich wie die ölige Masse gelb.

Reaktionen der Sublimate auf Cotoin nach Harwey A. Seil[1]):

Ferrichlorid gibt eine grauschwarze Färbung.
Natronlauge färbt das Sublimat gelb.
Mit Essigsäure und Salpetersäure leicht erwärmt entsteht eine blutrote Färbung.
Silbernitrat wird kalt reduziert.
Fehling wird in der Wärme reduziert.
Vanillinschwefelsäure gibt eine Rotfärbung[2]).

Smp.: Die Kristalle, durch Petroläther-Aethergemisch von der sie umgebenden Flüssigkeit vorsichtig ausgewaschen, schmelzen bei 125—127 °. (Lit. 127—128 °.)[1])

B. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, bei 50 ° getrocknet, sublimiert:

80 ° klare Tropfen.
100—140 ° gleich.
170 ° farblose Flüssigkeit.
190 ° gelbe Flüssigkeit.
210 ° gelbbraune Flüssigkeit.

[1]) Harwey A. Seil, Composition of Nectandra Coto, Journ. americ. pharm. Association 1922, pg. 904.

[2]) Steinbicker A., Beiträge zur Pharm. Analyse, Erkennung und Nachweis der gegen Erkrankungen des Magens und Darmes verwendeten Arzneimittel, Diss. Halle 1933.

Beim Stehenlassen entstehen keine Kristalle, keine Aenderung der Sublimate. Die Flüssigkeitstropfen geben schwache Farbreaktionen auf Cotoin.

C. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, bei 50° getrocknet, sublimiert:

Sublimate und Reaktionen wie bei B.

D. Droge mit 30%iger Salpetersäure behandelt, sublimiert:
E. Droge mit Phosphorsäureanhydrid vermischt, sublimiert:

100° Tropfen.
115° körniger Beschlag.
125—200° nichts.

Das Sublimat von D und E besteht aus Oxalsäure.

Wasserdampfdestillation des Sublimates A:

1. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Aethers bleibt ein geringer gelber öliger Rückstand, angenehm ätherisch riechend, an der Luft langsam verharzend, zurück. Durch Stehenlassen und Ausfrieren konnten keine Kristalle erhalten werden. Er wurde nicht weiter untersucht.
2. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil, mit Aether ausgeschüttelt, gibt einen öligen Rückstand, der die Reaktionen auf Cotoin gibt.

Zusammenfassung:

Das Drogenpulver liefert bei 115–160° ein flüssiges Sublimat, das ätherisches Oel und Cotoin enthält. Letzteres kristallisiert bei längerem Stehenlassen aus und gibt mehrere typische Reaktionen. Durch Behandlung mit Salzsäure oder Natronlauge sublimierten keine weiteren Stoffe. Aus der Droge, die mit Salpetersäure oder Phosphorsäureanhydrid behandelt wurde, sublimiert bei 115° Oxalsäure.

Cortex Gossypii Radicis.

Stammpflanze:
Gossypium herbaceum L. Malvaceae-Hibisceae.

Aus der reinen Droge, nach ihrer Behandlung mit Salzsäure, Natronlauge, Salpetersäure, entstehen tropfenförmige, flüssige Sublimate, deren Fettnatur nachgewiesen wurde.

Cortex Granati.

Stammpflanze:
Punica Granatum L. Punicaceae.

Die Droge liefert nur nach Einwirkung von Phosphorsäure und Salpetersäure ein brauchbares Sublimat, das als Oxalsäure identifiziert wurde.

Cortex Hamamelidis.

Stammpflanze:
Hamamelis virginiana L. Hamamelidaceae.

Aus der Droge sublimieren fettartige Stoffe. Nach Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure entsteht ein Sublimat von Oxalsäure.

Cortex Mezerei.

Stammpflanze:
Daphne Mezereum L., Thymelaeaceae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

85—100° wenig kleine Tropfen.
115° grössere Tropfen.
130° Tropfen. Am Rande des Gläschens polarisiert leuchtende Gebilde: Stäbchen, Plättchen, kleine Büschel aus kurzen feinen Nadeln.
140° grosse gelbliche Tropfen mit eingeschlossenen leuchtenden Plättchen. Büschel von dünnen Kristallnadeln, rechteckige Plättchen, leuchten polarisiert gelb, rosa, rot.
160° gelbe Tropfen. Büschel langer z. T. gewundener Nadeln, Stäbchen und Plättchen.
175—210° braune flüssige Masse.

B. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

100° klare Tropfen.
120° Tropfen in der Mitte des Gläschens, darin Plättchen. Stäbe, Prismen, die erst unter dem Polarisationsmikroskop gut sichtbar werden, da sie gelb, blau, rosa leuch-

ten. Am Rande dieselben Kristallgebilde und Büschel feiner Nadeln, fächerartig verzweigt.

130 ° ähnlich wie bei 120 °. Reichlicheres Sublimat.

145 ° gelbliche Tropfen. Am Rande Büschel von gebogenen feinen Nadeln.

160 ° gelbe Tropfen. Brauner Beschlag. Polarisiert leuchtende Plättchen. Grosse sternartige Nadelbüschel.

180—200 ° braune Tropfen, keine Kristalle.

Untersuchung der Sublimate 120—160 ° von A und B:

Löslichkeit: Die verschiedenen Kristallgebilde lösen sich in warmem Wasser, Alkohol, Chloroform, in Alkalien mit gelber Farbe, in verd. Salpetersäure mit Braunfärbung.

In Aether lösen sie sich schwer.

Aus warmem Wasser kristallisieren lange, gerade Nadeln in Büscheln aus. Aus organischen Lösungsmitteln entstehen flächenförmige Kristalle.

Fluoreszenz: Die wässerige oder alkoholische Lösung fluoresziert bläulich am Tageslicht, intensiv blau unter der Quarzlampe.

Smp.: Die Kristalle wurden vorsichtig mit Aether gewaschen, um die Tropfen wegzulösen. Nadeln und Flächenkristalle verflüchtigen sich in geringem Masse von 200 ° an. Sie schmelzen bei 220—223 °.

Aetherlösliche Bestandteile: Der ätherlösliche Teil ist nach Verdunsten des Lösungsmittels eine weiche, fettartige gelbliche Masse. Da er gering ist, konnten ausser den Löslichkeitsbedingungen und der Myelinreaktion keine weitern Versuche gemacht werden.

C. Sublimation des getrockneten wässerigen Auszuges der Droge:

120 ° faserige Nadeln. Flächenkristalle.

135 ° kleine bis grosse Büschel feiner, wohlausgebildeter Nadeln, teils zweifächerig, teils sternförmig ausstrahlend. Stäbe und Prismen.

150 ° lange Nadeln, sternartig in Büscheln angeordnet. Die Reaktionen sind gleich wie die der Kristalle von A und B.

Smp. 222 - 223 °. (Smp. des Umbelliferons 223 - 224 °.)

D. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

Von 80—200° besteht das Sublimat nur aus Tropfen, die keine Reaktionen und nach längerem Stehenlassen keine Kristalle geben.

E. Droge mit konz. Phosphorsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

100° feine Tropfen.
115° Tropfen. Geringer weisser körniger Beschlag.
130—200° nichts.

Untersuchung der Sublimate 115°:

Die Löslichkeit, erhaltene Fällungsreaktionen mit Silbernitrat und Strontiumnitrat, der Smp. lassen erkennen, dass das Sublimat aus Oxalsäure besteht.

Zusammenfassung:

Die gepulverte Droge liefert bei 120—160° ein Sublimat von verschiedenen Formen von Kristallen, die aus dem gleichen Stoff, aus Umbelliferon, bestehen. Ein gleiches Sublimat entsteht nach Behandlung der Droge mit 10%iger Salzsäure. Der getrocknete wässerige Auszug der Droge ergibt gleiche, doch besser ausgebildete Kristalle in reichlicherer Menge. Die mit Phosphorsäure behandelte Droge gibt in geringer Menge ein Sublimat von Oxalsäure.

Tunmann[1]) gibt als Nachweis des Umbelliferons von Daphne Mezereum die Sublimation eines alkoholischen Auszuges aus 0.05 g Droge an. Wir konnten diesen Befund bestätigen und zeigen, dass schon aus der reinen Droge ein Sublimat von Umbelliferon erhalten werden kann.

Cortex Piscidiae.

Stammpflanze:
Piscidia erythrina L., Papilionaceae.

Nach Einwirken von 10%iger Natronlauge sublimieren aus der Droge fettartige Stoffe in Tropfenform. Nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure entsteht ein kristallines Sublimat von Oxalsäure.

[1]) Tunmann-Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie 1931, pg. 327.

Stammpflanze:

Aspidosperma quebracho blanco Schlechtendal, Apocynaceae-Plumerigeae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

100 ° wenig klare Tropfen.
120—160 ° nichts.
180—220 ° gelbbraune Tröpfchen, einen schwachen Beschlag bildend.

B. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

95—110 ° wenig klare Tröpfchen.
125—220 ° wenige, mit steigender Temperatur gelber gefärbte Tröpfchen.

Untersuchung der Sublimate A und B:

Die Tropfen geben keine Reaktionen. Eingetrocknet hinterlassen sie einen geringen körnigen Rückstand.

C. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

100—115 ° wenige klare Tropfen.
135—150 ° grössere Tropfen.
165—180 ° Tropfen gelblich gefärbt. Gelbe amorphe Masse.
200—230 ° bräunliche Tropfen.

Untersuchung der Sublimate 165—200 °:

Beim Stehenlassen verändern sich die Tropfen nicht merklich. Sie trocknen in geringem Masse ein zu gefurchten Aggregaten.

Löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, Wasser heiss.
Unlöslich in Wasser kalt, Aether.

Reaktionen der wässerig-alkoholischen Lösung:

Ferrichlorid oder 1%ige Eisenalaunlösung geben eine Grünfärbung.
Bromwasser gibt einen Niederschlag.
Bleiacetat gibt einen Niederschlag.
Kaliumdichromat plus wenig Essigsäure gibt eine braune Fällung.

Antipyrinlösung 1%ig erzeugt einen Niederschlag.
Fehling wird nicht reduziert.

Durch obige Reaktionen[1]), die z. T. allgemein zum Gerbstoffnachweis dienen, speziell nach Verarbeitung einiger Sublimate nach der Schwefelammoniummethode[2]) konnte das Sublimat als Quebrachogerbstoff identifiziert werden. Im Analysengang erhielten wir mit Formaldehyd einen Niederschlag, während Schwefelammonium nicht reagierte.

D. Droge mit Phosphorsäureanhydrid vermischt sublimiert:

100° geringer körniger Beschlag.
115° weisser körniger Beschlag.
125—200° nichts.

E. Droge mit 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Gleich wie bei D.

Untersuchung der Sublimate D und E:

Durch den Smp., die Fällungsreaktionen mit Silbernitrat und Strontiumnitrat konnte Oxalsäure nachgewiesen werden.

Zusammenfassung:

Nach Vorbehandlung der Droge mit 10%iger Natronlauge entsteht ein teils tropfenförmiges, teils amorph festes Sublimat von Quebrachogerbstoff. Aus der mit Phosphorsäure behandelten Droge sublimierte Oxalsäure.

Cortex Quillajae.

Stammpflanze:

Quillaja saponaria Molina, Rosaceae-Spiraeoideae.

Aus der Droge sublimiert, nach Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure, Oxalsäure.

Cortex Quercus.

Stammpflanze:

Quercus pedunculata Ehrhart et Quercus sessiliflora Salisbury, Fagaceae.

[1]) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse III/1, pg. 353, 355, 403.

[2]) ebenda, pg. 354.
Rosenthaler L. Der Nachweis organischer Verbindungen 1923. pg. 788

Aus der Droge entsteht nur nach Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure ein verwendbares Sublimat, das aus Oxalsäure besteht.

Cortex Rhamni Frangulae.

Stammpflanze:
Rhamnus Frangula L., Rhamnaceae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

90 °	gelbliche Tropfen.
105 °	gelbe Tropfen mit wenigen orange-rot leuchtenden Einschlüssen, die keine einheitliche Form aufweisen.
115—130 °	gleich.
150—170 °	gelbe Tropfen mit reichlichen Einschlüssen: feine und grössere Nadeln, einzeln oder in garbenähnlichen Büscheln.
190—210 °	gelbbraune Tropfen. Wenig Nadeln.

Beim Stehenlassen der Sublimate scheidet sich in den Tropfen langsam ein fester Stoff aus, in runden oder länglichen zackigen Gebilden, die teils feine Fäden ausstrahlen. Die oben erwähnten Einschlüsse wachsen in ähnlicher vielgestaltiger Form. Polarisiert leuchten sie gelb bis rot.

Untersuchung der Sublimate:

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Alkalien mit roter bis rotvioletter Farbe.

Unlöslich in Wasser, verd. Mineralsäuren. Konz. Schwefelsäure färbt die Sublimate rot.

Reaktion auf Oxymethylanthrachinone (Bornträgersche Reaktion) ergibt eine Purpurfärbung.

Smp.: Die gelbe Flüssigkeit, welche die Nadeln einschliesst oder als Tropfen vorliegt, wurde mit Benzol weggelöst. Die zurückbleibenden Nadeln schmelzen unter Verflüchtigung unscharf bei 225—235 °.

Nach vorsichtigem Auswaschen der Sublimate mit Aether-Petroläther-Xylol-Gemisch zu gleichen Teilen steigt der Smp. auf 240—245 °.

Resublimation: Mehrere Sublimate wurden in Benzol oder Essigäther gelöst. Der gelbe Rückstand, eine weiche

Masse, wurde wieder sublimiert. Bei gleicher Temperatur wie oben sublimieren gleiche, doch grössere Nadelkomplexe. Mit Aether-Petroläther-Xylol-Gemisch gereinigt, schmelzen sie genau bei 253—254 °.

Durch Umkristallisation der Sublimate aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln konnten die Kristalle nicht reiner erhalten werden. Sie kristallisierten immer in Nadeln, einzeln oder in Büscheln, aus, waren jedoch stets von öliger Flüssigkeit umgeben.

Die Tropfen, die gelb bis rot leuchtenden nicht nadelförmigen Einschlüsse und die sich langsam bildenden Aggregate, die sich in Alkalien nicht lösen, dürften ein Fettsäuregemisch sein. Ihre Löslichkeit, erhaltene Myelinformen mit Natronlauge oder Ammoniak, die Rotfärbung mit Sudan III sprechen dafür.

B. Sublimation der aus einem weingeistigen Auszug der Droge gefällten Oxymethylanthrachinone:

Ein eingeengter Auszug der Droge wurde mit verd. Natronlauge aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und der entstandene Niederschlag getrocknet sublimiert:

150 —170 ° wohlausgebildete Nadeln, einzeln oder in Büscheln stern- und garbenartig angeordnet, leuchten polarisiert.

190 —210 ° Nadeln. Gelbe Schollen aus Nadeln zusammengesetzt am Rande des Gläschens.

Smp. der rasch mit Aether-Petroläther-Xylol-Gemisch gewaschenen Nadeln und Schollen 254—255 °. Wie die bei A erhaltenen Nadeln sind die Schollen und Nadeln sublimiertes Frangula-Emodin, dessen Smp. mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt.

C. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

110 ° Tropfen mit wenigen, polarisiert gelb leuchtenden Einschlüssen.

125 —135 ° gelbe Tropfen mit gelb leuchtenden Einschlüssen. Am Rande einzelne sehr feine Nadeln.

150 ° gelber Beschlag. In der Mitte gelbe Fläche aus Tropfen mit Einschlüssen. Der Rand des Gläschens ist rötlich gefärbt: Nadeln einzeln oder in Büscheln.

170 ° gleich. In der Mitte gelbe Schollen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt.

190 ° orangeroter Beschlag. In der Mitte des Gläschens Tropfen und gelbe körnige Masse. Am Rande reichlich Nadeln, gekreuzt oder verzweigt, oft garbenartig oder rosettenförmig in Büscheln, lange, spiessförmige grosse Kristalle.
210 ° orangeroter Beschlag. Am Rande Schollen oder grosse glänzende Kristalle.
230 ° geringer roter Beschlag.

Untersuchung der Sublimate:

Die Reaktionen sind gleich wie bei A.

Die bei 210 ° erhaltenen Schollen und Kristalle lassen sich mechanisch leicht isolieren.

Mit 2 Tropfen Aether-Petroläther-Xylol-Gemisch gewaschen geben sie einen genauen Smp. von 254—255 °.

D. Droge mit 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert:

Es sublimieren nur Tropfen, in denen sich mit der Zeit ähnliche Formen wie bei A abscheiden.

E. Droge mit konz. Phosphorsäure behandelt,

F. Droge mit 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

100 ° Tropfen.
115 ° körniger Beschlag.
130 ° gelbe Tropfen mit Einschlüssen. Einige Nadeln am Rande des Gläschens.
150—200 ° gleich wie bei A.

Untersuchung der Sublimate E und F:

Sublimat 115 °: Es wurde mit Chloroform gewaschen, bis der Rückstand rein weiss ist. Er gibt die Reaktionen und den Smp. von Oxalsäure.

Sublimate 130—200 °: Die Tropfen und Nadeln geben die gleichen Reaktionen wie bei A.

Zusammenfassung:

In den Sublimaten der reinen Droge, in vermehrtem Masse nach deren Behandlung mit 10%iger Salzsäure ist ein wohldefinierbarer Stoff, Frangula-Emodin, nachgewiesen worden. Die gelben Tropfen dürften auch Anthrachinonderivate enthalten. Ihre Isolierung gelang nicht. Die Tropfen, deren

in Alkalien unlöslichen Einschlüsse oder sich bildenden Aggregate sahen wir als Fett oder fettes Oel resp. aus ihnen sich abscheidende Fettsäure an. Der Gehalt der Droge an Oxalaten konnte durch ein Sublimat von Oxalsäure bestätigt werden.

Cortex Rhamni Purshiani.

Stammpflanze:
Rhamnus Purshianus DC., Rhamnaceae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

110° gelbe Tropfen. Wenige Nädelchen oder quadratische Kristalle, polarisiert schwach gelblich leuchtend.
125° gelbe Tropfen. Zusammengesetzte Kristallgebilde in den Tropfen.
140° gelbe Tropfen. Am Rande des Gläschens feine Nadeln.
150—165° gelbe Tropfen mit reichlichen Einschlüssen. Feine und breitere Nadeln einzeln oder vereinigt in garbenähnlichen Büscheln.
180° gelbe Tropfen.
200—220° gelbbraune Tropfen.

B. Droge mit 10%iger Salzsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

105—135° Tropfen mit verschiedenartigen Einschlüssen.
150° gleich. Dünne lange Nadeln am Rande des Gläschens.
170° gelber Beschlag: zusammenhängende gelbe Masse mit Einschlüssen. Am Rande reichlich Nadeln.
190° gleich. Die Nadeln sind teilweise in gelbroten Schollen vereinigt, grössere verzweigt oder gekreuzt, grosse spiessförmige Kristalle.
210° gleich. Am Rande lange, gebogene Kristalle, die gelborange glänzen.
230° gleich, doch in geringerer Menge.

Untersuchung der Sublimate A und B:

Aus den Sublimaten, die mehr flüssige Tropfen aufweisen als bei Rh. Frangula, scheiden sich mehr feste Aggregate aus. Sie sind gleich wie bei Rh. Frangula. Hier wurden aber öfters feine Nadeln oder Säulchen, auch braune Klumpen, die allseitig feine Nädelchen ausstrahlen, beobachtet. Die Reaktionen, der Smp. sind mit denen der Sublimate aus Frangularinde identisch.

C. Sublimation der aus einem weingeistigen Auszug der Droge gefällten Oxymethylanthrachinone:

Die Sublimate, deren Smp. sind gleich wie bei Rh. Frangula.

D. E. F. Droge mit 10%iger Natronlauge, Phosphorsäureanhydrid, 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Die Sublimate, deren Untersuchung und Resultat sind gleich wie bei Rh. Frangula.

Zusammenfassung:

Aus der reinen Droge, nach deren Behandlung mit 10%iger Salzsäure wurden kristalline und tropfenförmige flüssige Sublimate erhalten.

Die Kristalle wurden als Frangula-Emodin erkannt. Die Tropfen, die fettartiger Natur sind, enthalten Anthrachinone wie aus ihrer Farbe, ihren Reaktionen geschlossen werden kann.

Oxalsäure sublimierte nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure.

Vergleich der Sublimate von Rh. Frangula und Rh. Purshiana:

1. Smp.: Die Sublimate der reinen Droge enthalten zu wenig wohlausgebildete Kristalle, um genaue Smp. zu erhalten. Aus der mit Salzsäure behandelten Droge, die bei 80° getrocknet wurde, entstehen bei Frangula reichlich, bei Purshiana seltener Kristalle, die nicht von ölartiger Flüssigkeit umgeben sind.

Mit Aether-Petroläther-Xylol-Gemisch vorsichtig gewaschen, schmelzen die nadelförmigen Kristalle, die Schollen beider Drogen genau bei 254—255°. Ein Mischschmelzpunkt der Kristalle, der Schollen beider Rinden zeigt keine Depression. Analoge Werte wurden mit den Sublimaten der weingeistigen Auszüge erhalten.

2. Fluoreszenz.

Wir verglichen die reinen Kristalle (Smp. 254—255°) beider Rinden unter dem Fluoreszenzmikroskop.

Frangula: die Kristalle fluoreszieren intensiv gelb-orangerötlich.

Ein Zusatz von Barytwasser hebt die Fluoreszenz auf.

Purshiana: die Kristalle fluoreszieren gleich wie oben.

Barytwasser hebt die Fluoreszenz auf.

Die aus Rh. Frangula und Rh. Purshiana durch Sublimation erhaltenen Kristalle dürften aus demselben chemischen Stoff, aus Frangula-Emodin, bestehen, da sie gleiche Kristallformen, denselben Smp. der mit ihrem Mischschmelzpunkt übereinstimmt, und analoge Fluoreszenzerscheinungen aufweisen.

Cortex Rhois aromaticae Radicis.

Stammpflanze:
Rhus aromatica Aiton, Anacardiaceae.

Aus der reinen und aus der mit Salzsäure behandelten Droge sublimieren feste und flüssige fettartige Stoffe. Oxalsäure sublimiert nach Versetzen der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure.

Cortex Sassafras.

Stammpflanze:
Sassafras officinalis Nees et Ebermaier, Lauraceae.

A. Gepulverte Droge sublimiert:

105 ° wenig feine Tropfen.
120 ° weisslicher Beschlag aus Tropfen bestehend. Intensiver Geruch nach Safrol.
140 ° kleine und grosse Tropfen, gelblich gefärbt, mit polarisiert bläulich leuchtenden Einschlüssen.
160—200 ° Tropfen, mit steigender Temperatur gelb bis braun gefärbt.

Untersuchung der Sublimate 105—180 °:

Die Tropfen und die polarisiert leuchtenden Einschlüsse lösen sich in organischen Lösungsmitteln; in Wasser und verdünnten Mineralsäuren nicht.

Konz. Schwefelsäure färbt das Sublimat braunrot-rotweinrot-violett.

Ferrichlorid färbt leicht braunrot.

Das Sublimat wurde in ein Kältegemisch gestellt. In den Tropfen vermehren sich die Einschlüsse. Unter dem Polari-

sationsmikroskop betrachtet bestehen sie aus schwach bläulich leuchtenden Plättchen und verzweigten Stäben.

B, C. Droge mit 10%iger Salzsäure, 10%iger Natronlauge behandelt, getrocknet sublimiert.

Die erhaltenen Sublimate bestehen aus Tropfen wie bei A.

D. Droge mit konz. Phosphorsäure behandelt, getrocknet sublimiert:

110° Tropfen mit Einschlüssen, geringer körniger Beschlag.
115° körniger Beschlag.
125—200° Tropfen.

Untersuchung der Sublimate 110—115°:

Die Löslichkeit der Sublimate, erhaltene Niederschläge mit Silbernitrat und Strontiumnitrat, der Smp. des mit Chloroform gewaschenen Sublimates weisen auf Oxalsäure.

E. Droge mit 30%iger Salpetersäure behandelt, getrocknet sublimiert:

Die erhaltenen Sublimate, ihre Reaktionen sind gleich wie bei D.

Zusammenfassung:

Die Droge, mit Phosphor- oder Salpetersäure behandelt, gibt ein kristallines Sublimat von Oxalsäure. Im tropfenförmigen Sublimat der reinen Droge kann Safrol nicht eindeutig nachgewiesen werden. Der intensive typische Geruch, die Farbreaktion mit Schwefelsäure und eine geringe Kristallisation in der Kälte sprechen für diesen Stoff.[1])

Die in den Tropfen eingeschlossenen festen Bestandteile konnten mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht von der sie umgebenden Flüssigkeit getrennt werden.

Cortex Simarubae.

Stammpflanze:
Simaruba amara Aublet, Simarubaceae.

Aus der reinen Droge, nach ihrer Behandlung mit Salzsäure erhält man ein tropfenförmiges Sublimat, dessen Fettnatur nachgewiesen werden konnte.

[1]) Rosenthaler L. Der Nachweis organischer Verbindungen 1914, pg. 403.

Oxalsäure sublimiert nach Versetzen der Droge mit Phosphor- oder Salpetersäure.

Cortex Sycygii jambolani.

Stammpflanze:
Eugenia jambolana Lamark, Myrtaceae.

Fettartige Stoffe sublimieren aus der reinen Droge, in kleinerer Menge nach deren Behandlung mit Salzsäure. Mit Phosphorsäure oder Salpetersäure versetzte Droge liefert ein Sublimat von Oxalsäure.

Cortex Viburni prunifolii.

Stammpflanze:
Viburnum prunifolium L. Caprifoliaceae.

Die reine, die mit Salzsäure oder Natronlauge behandelte Droge geben tropfenförmige Sublimate mit verschieden geformten, polarisiert leuchtenden Einschlüssen in den Tropfen. Erhaltene Reaktionen lassen den Schluss zu, dass die Sublimate aus einem fettartigen Gemenge, aus sublimierten oder sich erst ausscheidenden Fettsäuren bestehen. Nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure entsteht ein Sublimat, das als Oxalsäure identifiziert wurde.

Cortex Yohimbe.

Stammpflanze:
Pausinystalia Yohimbe Pierre, Rubiaceae.

Nach Behandlung der Droge mit Phosphorsäureanhydrid oder Salpetersäure sublimiert Oxalsäure. Ausser Flüssigkeitstropfen, die keine Reaktionen geben, konnten weitere Sublimate nicht erhalten werden.

Schlussbetrachtung

Die systematischen Untersuchungen an Rindendrogenpulvern zeigen erneut, dass wir in der Mikrosublimation über ein Verfahren verfügen, das vielfach in der Lage ist, bei der Charakterisierung von Drogen mitzuhelfen, besonders wenn diese in gepulverter Form vorliegen. So bietet die Mikrosublimation oft mit eine Möglichkeit, teils die Identität zu ermitteln oder zu bestätigen, teils bei schon bekanntem Material das Vorhandensein wirksamer oder charakteristischer Stoffe oder aber doch stets anwesender «Ballaststoffe» nachzuweisen.

Die vorliegenden Ergebnisse der Mikrosublimation im «Vakuum» zeigen einige Resultate, die bei Atmosphärendruck nicht zu erreichen sind. Aber trotzdem können wir daraus nicht den Schluss ziehen, dass die Vakuummethode der anderen eindeutig und weit überlegen sei. Es müsste wohl durch weitere systematische Untersuchungen ein grösseres Gebiet der pharmazeutisch verwendeten Drogen bearbeitet werden, um die Möglichkeit der Mikrosublimation im Vakuum überblickend, ihre Vorzüge gegenüber der Methode unter Atmosphärendruck abwägen und ihre Einführung als allgemeine Drogenuntersuchungsmethode in die Arzneibücher beurteilen zu können.

Aus 6 Rinden entstanden teils kristalline, teils tropfenförmig-flüssige Sublimate, in welchen wir für die betreffende Rinde charakteristische Inhaltsstoffe nachweisen konnten. So erhielten wir aus Cort. Angosturae Cusparin, aus Cort. Cinnamomi Zimtaldehyd, aus Cort. Coto Cotoin, aus Cort. Mezerei Umbelliferon, aus Cort. Rhamni Frangulae und Purshianae Frangula-Emodin.

Durch die vorgängige Behandlung der der Sublimation zu unterwerfenden Droge mit Säuren und Alkalisierungsmitteln konnten ausser der fast überall auftretenden Oxalsäure aus Chinarinde Cinchonin, durch Sublimation im grossen Apparat drei Chinaalkaloide, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und aus Cort. Quebracho Quebrachogerbstoff durch Sublimation isoliert werden, die ohne solche Vorbehandlung im Sublimat nicht zu finden sind.

Curriculum vitae

Ich, André Hersberger, wurde am 2. Mai 1913 in meinem Bürgerort Liestal (Baselland) geboren. Meine Eltern, Emil Hersberger und Marguerite Zwahlen, leben jetzt, nach meines Vaters Rücktritt als S. B. B.-Angestellter, in Muttenz.

Im humanistischen Gymnasium in Basel genoss ich in den Jahren 1924 bis 1932 meine Vorbildung, und nach Erhalt des Reifezeugnisses widmete ich mich vom Sommersemester 1932 an dem Studium der Pharmazie an der Universität Basel.

Nach Absolvierung der Fachprüfung als Apotheker im Herbst 1937 begann ich meine Dissertation, die ich unter Leitung von Herrn Prof. K. Leupin durchführen und, durch Aktivdienst unterbrochen, Ende 1940 zu Ende bringen durfte.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Dozenten Prof. Fichter, Prof. Hagenbach, Prof. Senn, Prof. Rupe, Prof. Vischer, Prof. Haefliger, Prof. Zörnig, Prof. Doerr, Prof. H. Fischer, Dr. Viollier, Dr. Jezler, Prof. Leupin, Prof. Ruggli, Prof. Reichstein, Prof. Geiger-Huber.

Allen diesen Herren möchte ich für die während meines Studiums empfangenen Förderungen und Anregungen auch an dieser Stelle bestens danken.